

氏 名	神 崎 祐 貴
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 4824 号
学位授与年月日	平成 18 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
学 位 論 文 名	Magnetism of Genuinely Organic Molecule-Based Ferrimagnetics Based on Novel Molecular Designing (新しい分子設計に基づく純有機フェリ磁性系の磁性)
論文審査委員	主 査 教 授 工 位 武 治      副 査 教 授 岡 田 恵 次 副 査 助 教 授 塩 見 大 輔

### 論 文 内 容 の 要 旨

純有機強磁性体の発見から 14 年が経過したが、現在まで異種分子の集合系からなる純有機フェリ磁性体は見つかっておらず、なお分子磁性の長年の課題とされている。有機フェリ磁性体を構築する際の最大の問題点は、大きさの異なるスピン量子数を持つ異種分子の共結晶体を得ることである。本研究では、この点を解決するために、2 種類の新奇な分子設計を導入した。1 つは、異種分子の共結晶化を、共有結合を用いて達成しようとする“単成分有機フェリ磁性アプローチ”である。このアプローチでは、 $S=1$  の  $\pi$ -ビラジカルと  $S=1/2$  の  $\pi$ -モノラジカルを結合で連結させることで、ビラジカルとモノラジカル間のスピン-スピン交換相互作用を断ち切り、1 つのトリラジカル分子内に 2 つの磁気的自由度を共存させている。さらにトリラジカル分子の骨格を二等辺三角形に近づけることで、フェリ磁性のスピン整列に都合のよい head-to-tail 型分子配列が得られるようにした。4 種類のトリラジカル分子を設計・合成し、結晶構造解析を行なった結果、4 種すべてについて、予想通り head-to-tail 型になり、分子形状まで制御した単成分アプローチが有効であることを明らかにした(第 2 章)。もう 1 つのアプローチは、スピン量子数の異なる開殻分子に電荷を与えて、クーロン力を利用して分子配列を制御する“超分子化学的アプローチ”である。

数種のピリジンおよび安息香酸誘導体を合成し、ESR スペクトルと磁化率の解析から、電荷導入型の超分子アプローチの構成分子になることを示した(第 3 章)。さらに、基底 1 重項( $S=0$ )の荷電ビラジカルを用いることにより、三元系錯体化合物(フェノレート置換ビラジカル-クラウンエーテル置換モノラジカル-アルカリ金属)を超分子化学的アプローチに基づいて合成した。磁化率の解析から、この錯体が、全く新しい磁性概念である“一般化フェリ磁性理論”を一部実証する非磁性基底状態をとることを明らかにした(第 4 章)。本研究で、多成分系の開殻有機分子の分子結晶について、分子の電子状態(スピン状態)の制御を含む結晶工学的な方法により、結晶構造・分子配列を部分的に制御し、有機フェリ磁性をはじめ、分子由来の特異な磁気挙動を発現させる方法論を示した。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、次世代技術の一つといわれる新規な量子機能を有する分子性有機磁性研究に関するものである。有機強磁性体の発見から 14 年が経過したが、現在まで異種分子の集合系からなる純有機フェリ磁性体は見つかっておらず、分子磁性の長年の課題とされてきた。有機フェリ磁性体を構築する際の最大の問題点は、大きさの異なるスピン量子数を持つ異種分子の共結晶体を得ることの困難さにある。本研究では、この点を解決するために、2 種類の斬新な分子設計を導入した。1 つは、異種分子の共結晶化を、共有結合を用いて達成しよう

とする“単成分有機フェリ磁性アプローチ”である。このアプローチでは、 $S=1$  の  $\pi$ -ビラジカルと  $S=1/2$  の  $\pi$ -モノラジカルを結合で連結させることによって、ビラジカルとモノラジカル間のスピン-スピン交換相互作用を断ち切り、1つのトリラジカル分子内に2つの磁気的自由度を共存させている。さらにトリラジカル分子の骨格を二等辺三角形に近づけることにより、フェリ磁性的スピン整列に都合のよい head-to-tail 型分子配列が得られるように工夫した。4種類のトリラジカル分子を設計・合成し、結晶構造解析を行なった結果、4種すべてについて予想通り head-to-tail 型モードをとり、分子形状まで制御した単成分アプローチが有効であることを明らかにした(第2章)。もう1つのアプローチは、スピン量子数の異なる開殻分子に電荷を与えて、クーロン力を利用して分子配列を制御する“超分子化学的アプローチ”である。数種のピリジンおよび安息香酸誘導体を合成し、ESR スペクトルと磁化率の解析から、電荷導入型の超分子アプローチの構成分子になることを示した(第3章)。さらに、基底1重項( $S=0$ )の荷電ビラジカルを用いることにより、三元系錯体化合物(フェノレート置換ビラジカル-クラウンエーテル置換モノラジカル-アルカリ金属)を超分子化学的アプローチに基づいて合成した。磁化率の解析から、この錯体が、これまで原子磁性をベースとする磁性研究の長い歴史の中で看過されてきた、全く新しい磁性概念である“一般化フェリ磁性理論”を一部実証する(非磁性基底状態相の存在)結果を得た(第4章)。

以上、本論文は、多成分系の開殻有機分子の分子結晶について、分子の電子状態(スピン状態)の制御を含む結晶工学的な方法により、結晶構造・分子配列を部分的に制御し、有機フェリ磁性をはじめ、広義のフェリ磁性など分子由来の特異な磁気挙動を発現させる分子結晶工学的な量子的な方法論を示し、スピン科学と分子性有機磁性研究の発展に寄与するところが大きく、博士(理学)を授与するに値すると審査した。